

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-029788

(43)Date of publication of application : 03.02.2005

(51)Int.Cl.

C08G 59/04  
C07D405/14  
C08J 5/24  
// C08L 63:00

(21)Application number : 2004-180715

(71)Applicant : SUMITOMO CHEMICAL CO LTD

(22)Date of filing : 18.06.2004

(72)Inventor : TANAKA SHINYA

TAKEZAWA YOSHITAKA

TAKAHASHI HIROYUKI

(30)Priority

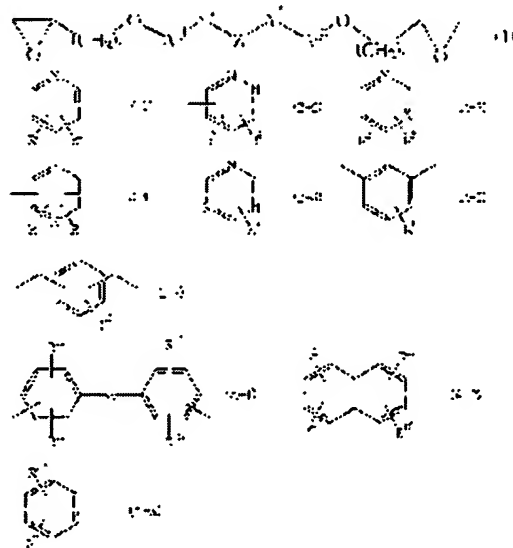
Priority number : 2003174545 Priority date : 19.06.2003 Priority country : JP

(54) EPOXY COMPOUND AND CURED EPOXY RESIN PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new epoxy compound which can be derivable into a new cured epoxy resin product having liquid crystalline properties.

SOLUTION: The epoxy compound is expressed by formula (1), [in the formula n represents an integer of 1-9; the  $-(CH_2)_n-$  group may have an inserted  $-O-$ , etc., between the methylene groups; Z is a divalent group expressed by formulas (Z-1)-(Z-7), where R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10 and R11 are the same or different and represent independently a hydrogen atom, etc.; m is an integer of 4-12; Ar1 and Ar2 are the same or different group expressed by formula (A-1)-(A-3); Y1 and Y2 are the same or different and each denotes single bond,  $-O-$ , etc.].



LEGAL STATUS

BEST AVAILABLE COPY

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-29788

(P2005-29788A)

(43) 公開日 平成17年2月3日 (2005. 2. 3)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C08G 59/04

C07D 405/14

C08J 5/24

// C08L 63:00

F I

C08G 59/04

C07D 405/14

C08J 5/24

C08L 63:00

C F C

Z

テーマコード (参考)

4 C 0 6 3

4 F 0 7 2

4 J 0 3 6

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2004-180715 (P2004-180715)  
 (22) 出願日 平成16年6月18日 (2004. 6. 18)  
 (31) 優先権主張番号 特願2003-174545 (P2003-174545)  
 (32) 優先日 平成15年6月19日 (2003. 6. 19)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

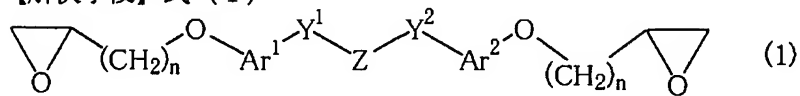
(71) 出願人 000002093  
 住友化学株式会社  
 東京都中央区新川二丁目27番1号  
 (74) 代理人 100093285  
 弁理士 久保山 隆  
 (74) 代理人 100113000  
 弁理士 中山 亨  
 (74) 代理人 100119471  
 弁理士 榎本 雅之  
 (72) 発明者 田中 慎哉  
 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号  
 住友化学工業株式会社内  
 (72) 発明者 竹澤 由高  
 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
 式会社日立製作所日立研究所内  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エポキシ化合物およびエポキシ樹脂硬化物

## (57) 【要約】

【課題】 液晶性を有する新規なエポキシ樹脂硬化物へ誘導可能な新規なエポキシ化合物を提供すること。

【解決手段】 式 (1)

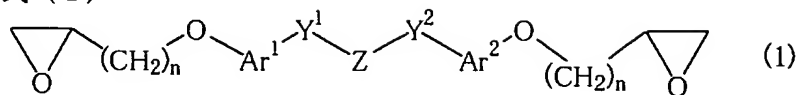


(式中、nは1～9の整数を表わし、 $-(\text{CH}_2)_n-$ で示される基を構成するメチレン基の間に $-\text{O}-$ 等が挿入されていてもよい。Zは、下記式 (Z-1) ～ (Z-7)

## 【特許請求の範囲】

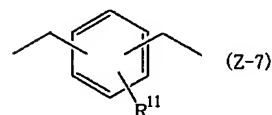
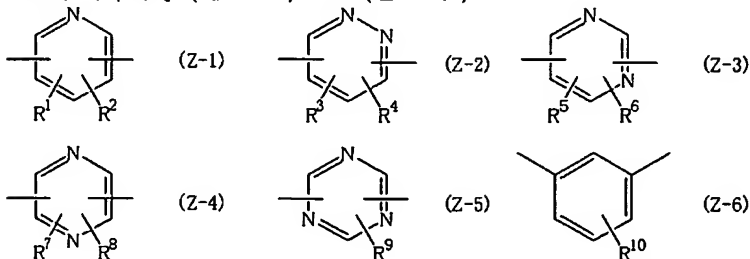
## 【請求項 1】

式 (1)

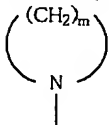


(式中、 $n$  は 1 ～ 9 の整数を表わし、 $-(CH_2)_n-$  で示される基を構成するメチレン基の間に  $-O-$  または  $-N(R')$  が挿入されていてもよく、 $R'$  は、水素原子もしくは炭素数 1 ～ 18 のアルキル基を表わす。

$Z$  は、下記式 (Z-1) ～ (Z-7)

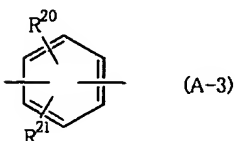
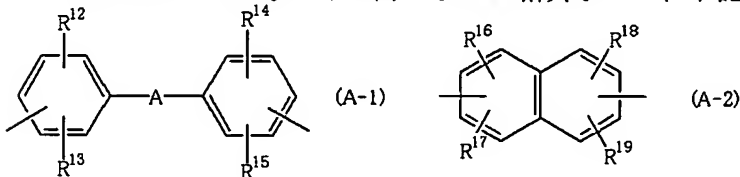


で示されるいずれかの二価基を表わす。ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  および  $R^{11}$  はそれぞれ同一または相異なって、水素原子、炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、一つもしくは二つの炭素数 1 ～ 18 のアルキル基で置換されたアミノ基、または下記

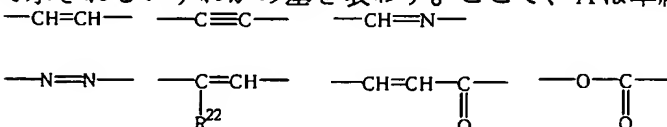


で示される環状アミノ基を表わし、 $m$  は 4 ～ 12 の整数を表わす。ここで、前記炭素数 1 ～ 18 のアルキル基および環状アミノ基を構成する一つのメチレン基または隣接しない二つ以上のメチレン基は、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(R'')$  または  $-S-$  で置換されていてもよく、 $R''$  は炭素数 1 ～ 18 のアルキル基を表わす。

$Ar^1$  および  $Ar^2$  はそれぞれ同一または相異なって、下記式 (A-1) ～ (A-3)



で示されるいずれかの基を表わす。ここで、 $A$  は単結合を表わすか、または、



10

20

30

40

50

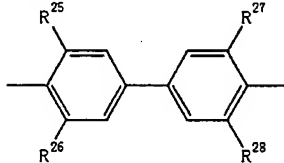
からなる群から選ばれるいずれかの基を表わし、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ および $R^{22}$ はそれぞれ同一または相異なって、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、シアノ基またはニトロ基を表わす。

$Y^1$ および $Y^2$ はそれぞれ同一または相異なって、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ または $-Si(R^{23})(R^{24})-$ を表わす。ここで、 $R^{23}$ および $R^{24}$ はそれぞれ同一または相異なって、低級アルキル基またはフェニル基を表わす。）

で示されるエポキシ化合物。

【請求項2】

式(1)で示されるエポキシ化合物のうち、 $A r^1$ および $A r^2$ が同一または相異なって、  
下記

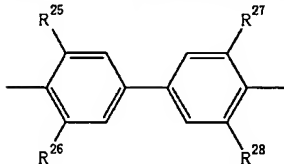


(式中、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ および $R^{28}$ はそれぞれ同一または相異なって、水素原子またはメチル基を表わす。)

で示される基を表わす請求項1に記載のエポキシ化合物。

【請求項3】

式(1)で示されるエポキシ化合物のうち、 $A r^1$ および $A r^2$ が同一の下記



(式中、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ および $R^{28}$ はそれぞれ同一または相異なって、水素原子またはメチル基を表わす。)

で示される基を表わす請求項1に記載のエポキシ化合物。

【請求項4】

請求項1、請求項2または請求項3に記載のエポキシ化合物と硬化剤とを含むエポキシ組成物。

【請求項5】

硬化剤が、アミン系硬化剤またはフェノール系硬化剤である請求項4に記載のエポキシ組成物。

【請求項6】

請求項4または請求項5に記載のエポキシ組成物を硬化せしめてなるエポキシ樹脂硬化物。

【請求項7】

請求項4または請求項5に記載のエポキシ組成物を基材に含浸もしくは塗布せしめた後、半硬化せしめてなるプリプレグ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エポキシ化合物およびエポキシ樹脂硬化物に関する。

【背景技術】

【0002】

例えば4-(オキシラニルメトキシ)安息香酸-1, 8-オクタンジルビス(オキシ-4, 1-フェニレン)エステルや4, 4'-ビフェノールグリシジルエーテル等のエポキシ化合物とジアミノジフェニルメタン等とを硬化せしめてなるエポキシ樹脂硬化物は、

液晶性を有することが知られている（例えば特許文献 1、2 参照。）。

【0003】

【特許文献 1】特開平 9-118673 号公報

【特許文献 2】特開平 11-323162 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

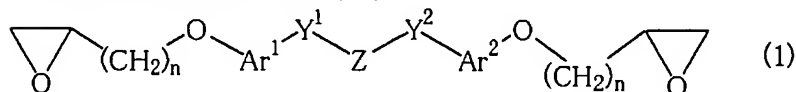
【0004】

本発明者らは、液晶性を有する新規なエポキシ樹脂硬化物へ誘導可能な新規なエポキシ化合物を提供すべく鋭意検討したところ、ピリジン-2, 6-ジイル基等の特定の二価基とビフェニレン基等の特定の基を分子内に有するエポキシ化合物が、液晶性を有するエポキシ樹脂硬化物へ誘導可能であることを見出し、本発明に至った。

【課題を解決するための手段】

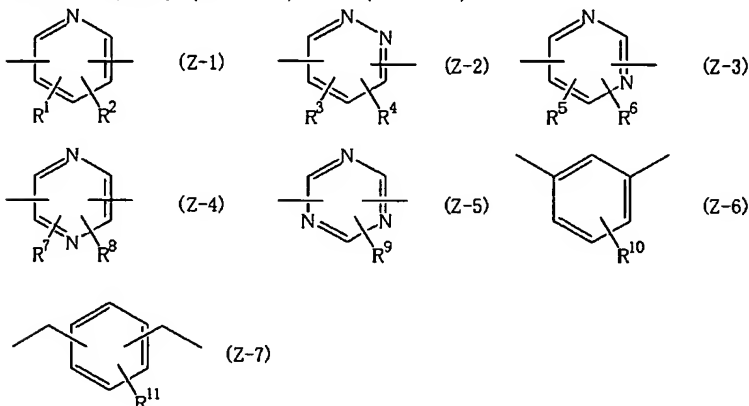
【0005】

すなわち本発明は、式 (1)

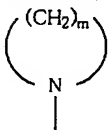


(式中、 $n$  は 1 ~ 9 の整数を表わし、 $-(CH_2)_n-$  で示される基を構成するメチレン基の間に  $-O-$  または  $-N(R')$  が挿入されていてもよく、 $R'$  は水素原子もしくは炭素数 1 ~ 18 のアルキル基を表わす。

$Z$  は、下記式 (Z-1) ~ (Z-7)

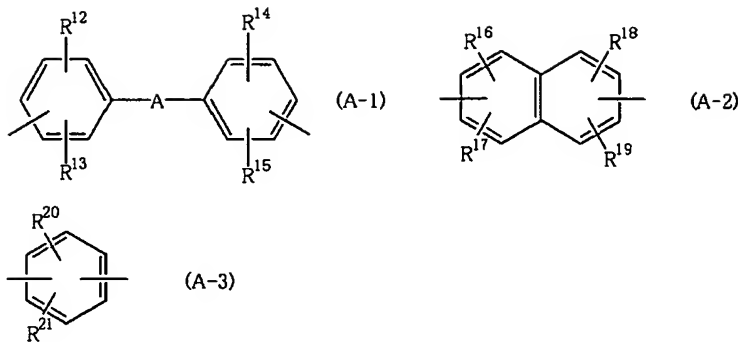


で示されるいずれかの二価基を表わす。ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  および  $R^{11}$  はそれぞれ同一または相異なって、水素原子、炭素数 1 ~ 18 のアルキル基、一つもしくは二つの炭素数 1 ~ 18 のアルキル基で置換されたアミノ基、または下記



で示される環状アミノ基を表わし、 $m$  は 4 ~ 12 の整数を表わす。ここで、前記炭素数 1 ~ 18 のアルキル基および環状アミノ基を構成する一つのメチレン基または隣接しない二つ以上のメチレン基は、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(R'')$  または  $-S-$  で置換されていてもよく、 $R''$  は炭素数 1 ~ 18 のアルキル基を表わす。

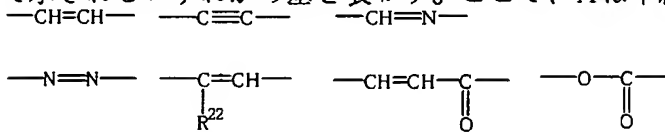
$Ar^1$  および  $Ar^2$  はそれぞれ同一または相異なって、下記式 (A-1) ~ (A-3)



10

## 【0006】

で示されるいずれかの基を表わす。ここで、Aは単結合を表わすか、または、



からなる群から選ばれるいずれかの基を表わし、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ および $R^{22}$ はそれぞれ同一または相異なって、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、シアノ基またはニトロ基を表わす。

20

$Y^1$ および $Y^2$ はそれぞれ同一または相異なって、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ または $-\text{Si}(\text{R}^{23})(\text{R}^{24})-$ を表わす。ここで、 $R^{23}$ および $R^{24}$ はそれぞれ同一または相異なって、低級アルキル基またはフェニル基を表わす。

で示されるエポキシ化合物、前記エポキシ化合物と硬化剤とを含むエポキシ組成物、前記エポキシ組成物を硬化せしめてなるエポキシ樹脂硬化物等を提供するものである。

## 【発明の効果】

## 【0007】

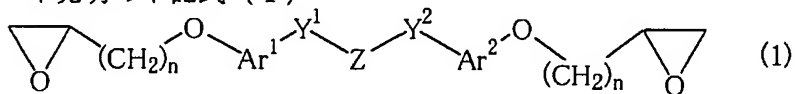
本発明のエポキシ化合物は、新規な化合物であり、アミン系硬化剤等の種々の硬化剤を用いて硬化せしめることにより、液晶性を有するエポキシ樹脂硬化物に誘導することができ、また、本発明のエポキシ樹脂硬化物は、良好な熱伝導性を示すため、例えばプリント配線基板等の高い熱放散性を要求される絶縁材料としても有用となり得る。

30

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0008】

本発明の下記式(1)



で示されるエポキシ化合物(以下、エポキシ化合物(1)と略記する。)の式中、 $n$ は1～9の整数を表わし、 $n$ は1～4の整数が好ましく、特に $n$ は1が好ましい。 $-(\text{CH}_2)_n-$ で示される基を構成するメチレン基の間に $-\text{O}-$ または $-\text{N}(\text{R}')$ が挿入されていてもよく、 $\text{R}'$ は水素原子もしくは炭素数1～18のアルキル基を表わす。炭素数1～18のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $\text{sec}$ -ブチル基、 $\text{tert}$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -オクチル基、1,1,3,3-テトラメチルブチル基、 $n$ -デシル基、 $n$ -ドデシル基、 $n$ -ペンタデシル基、 $n$ -オクタデシル基等の直鎖状もしくは分枝鎖状の炭素数1～18のアルキル基が挙げられる。

40

## 【0009】

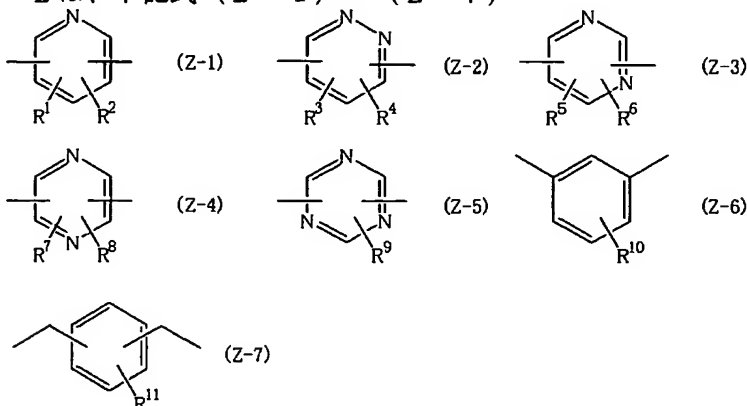
$-(\text{CH}_2)_n-$ で示される基を構成するメチレン基の間に $-\text{O}-$ または $-\text{N}(\text{R}')$ が挿入されたものとしては、例えば2-オキサ-1,4-ブタンジイル基、2-イミノ-1,4-ブタンジイル基、2,5-ジオキサ-1,7-ヘプタンジイル基、2,5,8-

50

トリオキサー１，１０－デカンジイル基等が挙げられる。

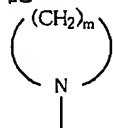
【００１０】

Zは、下記式（Z-1）～（Z-7）



10

で示されるいずれかの二価基を表わし、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ および $R^{11}$ はそれぞれ同一または相異なって、水素原子、炭素数１～１８のアルキル基、一つもしくは二つの炭素数１～１８のアルキル基で置換されたアミノ基、または下記



20

で示される環状アミノ基を表わし、 $m$ は４～１２の整数を表わす。なかでも、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ および $R^{11}$ が水素原子である二価基が好ましい。

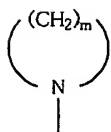
【００１１】

炭素数１～１８のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -オクチル基、１，１，３，３-テトラメチルブチル基、 $n$ -デシル基、 $n$ -ドデシル基、 $n$ -ペンタデシル基、 $n$ -オクタデシル基等の直鎖状もしくは分枝鎖状の炭素数１～１８のアルキル基が挙げられる。かかるアルキル基を構成する一つのメチレン基または隣接しない二つ以上のメチレン基は、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(R'')$ または $-S-$ で置換されていてもよく（ここで、 $R''$ は炭素数１～１８のアルキル基を表わす。）、メチレン基が $-O-$ 等で置換されたアルキル基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、 $n$ -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基、イソブトキシ基、 $sec$ -ブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基、 $n$ -ペンチルオキシ基、 $n$ -ヘキシルオキシ基、 $n$ -オクチルオキシ基、１，１，３，３-テトラメチルブチルオキシ基、 $n$ -デシルオキシ基、 $n$ -ドデシルオキシ基、 $n$ -ペンタデシルオキシ基、 $n$ -オクタデシルオキシ基、２-メトキシエチル基、２-メトキシエトキシ基、メチルチオ基、２-（ジメチルアミノ）エチル基等が挙げられる。

【００１２】

一つもしくは二つの炭素数１～１８のアルキル基で置換されたアミノ基としては、例えばメチルアミノ基、エチルアミノ基、イソプロピルアミノ基、 $n$ -ヘキシルアミノ基等の一つの前記炭素数１～１８のアルキル基で置換されたアミノ基、例えばジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、メチルエチルアミノ基等の二つの前記炭素数１～１８のアルキル基で置換されたアミノ基が挙げられる。下記





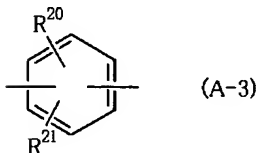
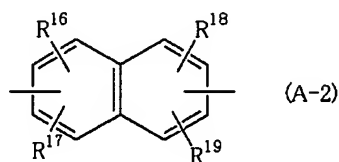
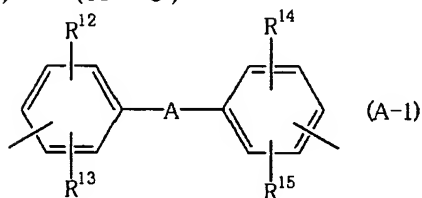
で示される環状アミノ基としては、例えば1-ピロリジノ基、1-ピペリジノ基、4-モルホリノ基等が挙げられる。かかる一つもしくは二つの炭素数1~18のアルキル基で置換されたアミノ基および環状アミノ基を構成する一つのメチレン基または隣接しない二つ以上のメチレン基は、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(R'')$ または $-S-$ で置換されていてもよく（ここで、 $R''$ は炭素数1~18のアルキル基を表わす。）、メチレン基が $-O-$ 等で置換されたアミノ基および環状アミノ基としては、例えば2-メトキシエチルア

#### 【0013】

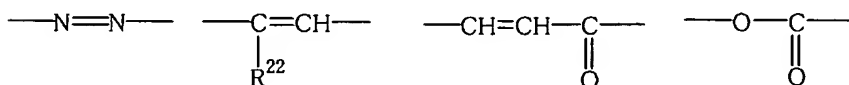
かかる式(Z-1)~(Z-7)で示される二価基としては、例えば2,4-ピリジンジイル基、2,5-ピリジンジイル基、3,5-ピリジンジイル基、2,3-ピリジンジイル基、2,6-ピリジンジイル基、4-メチル-2,6-ピリジンジイル基、2-メチル-4,6-ピリジンジイル基、3,6-ピリダジンジイル基、4,5-ピリダジンジイル基、4-メチル-3,6-ピリダジンジイル基、2,4-ピリミジンジイル基、4,6-ピリミジンジイル基、6-メチル-2,4-ピリミジンジイル基、5-メチル-2,4-ピリミジンジイル基、2,3-ピラジンジイル基、2,6-ピラジンジイル基、2,6-トリアジンジイル基、4-(4-モルホリノ)-2,6-トリアジンジイル基、4-[

#### 【0014】

上記式(1)中、 $A r^1$ および $A r^2$ はそれぞれ同一または相異なって、下記式(A-1)~(A-3)



で示されるいずれかの基を表わし、Aは単結合を表わすか、または、 $-CH=CH-$   $-C\equiv C-$   $-CH=N-$



からなる群から選ばれるいずれかの基を表わし、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、

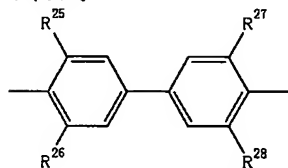
$R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ および $R^{22}$ はそれぞれ同一または相異なって、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、シアノ基またはニトロ基を表わす。 $Ar^1$ および $Ar^2$ は同一の基であることが好ましい。

#### 【0015】

ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、炭素数1～8のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基等の直鎖状もしくは分枝鎖状の炭素数1～8のアルキル基が挙げられる。炭素数1～8のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルオキシ基等の直鎖状もしくは分枝鎖状の炭素数1～8のアルコキシ基が挙げられる。

#### 【0016】

かかる式(A-1)～(A-3)で示される基としては、例えば4, 4'-ビフェニレン基、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ビフェニレン基、1, 5-ナフチレン基、1, 6-ナフチレン基、1, 7-ナフチレン基、2, 6-ナフチレン基、2, 7-ナフチレン基、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基等が挙げられる。かかる式(A-1)～(A-3)で示される基の中でも、式(A-1)で示される基が好ましく、下記式



(式中、 $R^{25}$ 、 $R^{26}$ 、 $R^{27}$ および $R^{28}$ はそれぞれ同一または相異なって、水素原子またはメチル基を表わす。)

で示される基がより好ましい。

#### 【0017】

$Y^1$ および $Y^2$ はそれぞれ同一または相異なって、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ または $-Si(R^{23})(R^{24})-$ を表わし、 $R^{23}$ および $R^{24}$ はそれぞれ同一または相異なって、低級アルキル基またはフェニル基を表わす。低級アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等の炭素数1～4のアルキル基が挙げられ、 $-Si(R^{23})(R^{24})-$ で示される基としては、例えばジメチルシリレン基等が挙げられる。なかでも、 $Y^1$ および $Y^2$ としては、 $-O-$ が好ましい。

#### 【0018】

かかるエポキシ化合物(1)としては、例えば2, 6-ビス[4-(オキシラニルメトキシ)フェノキシ]ピリジン、2, 6-ビス[4-[4-(オキシラニルメトキシ)フェニル]フェノキシ]ピリジン、2, 6-ビス[4-[4-(4-オキシラニルブトキシ)フェニル]フェノキシ]ピリジン、2, 6-ビス[6-(オキシラニルメトキシ)-2-ナフトキシ]ピリジン、2, 6-ビス[4-(オキシラニルメトキシ)フェノキシ]-4-メチルピリジン、2, 6-ビス[4-[4-(オキシラニルメトキシ)フェニル]フェノキシ]-4-メチルピリジン、2, 6-ビス[4-[4-(4-オキシラニルブトキシ)フェニル]フェノキシ]-4-メチルピリジン、2, 6-ビス[6-(オキシラニルメトキシ)-2-ナフトキシ]-4-メチルピリジン、2, 5-ビス[4-(オキシラニルメトキシ)フェノキシ]ピリジン、2, 5-ビス[4-[4-(オキシラニルメトキシ)フェニル]フェノキシ]ピリジン、2, 5-ビス[4-[4-(4-オキシラニルブトキシ)フェニル]フェノキシ]ピリジン、2, 5-ビス[6-(オキシラニルメトキシ)-

10

## 20

## 40

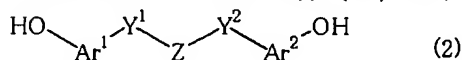
ルホリノ) トリアジン、2, 6-ビス [4- [4- (4-オキシラニルブトキシ) フェニル] フェノキシ] -4- (4-モルホリノ) トリアジン、2, 6-ビス [6- (オキシラニルメトキシ) -2-ナフトキシ] -4- (4-モルホリノ) トリアジン、2, 6-ビス [4- (オキシラニルメトキシ) フェノキシ] -4- [(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) アミノ] トリアジン、2, 6-ビス [4- [4- (オキシラニルメトキシ) フェニル] フェノキシ] -4- [(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) アミノ] トリアジン、2, 6-ビス [6- (オキシラニルメトキシ) -2-ナフトキシ] -4- [(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) アミノ] トリアジン、1, 3-ビス [4- (オキシラニルメトキシ) フェノキシ] ベンゼン、1, 3-ビス [4- [4- (オキシラニルメトキシ) フェニル] フェノキシ] ベンゼン、1, 3-ビス [4- [4- (4-オキシラニルブトキシ) フェニル] フェノキシ] ベンゼン、1, 3-ビス [6- (オキシラニルメトキシ) -2-ナフトキシ] ベンゼン、1, 3-ビス [[4- (オキシラニルメトキシ) フェノキシ] メチル] ベンゼン、1, 3-ビス [[4- [4- (オキシラニルメトキシ) フェニル] フェノキシ] メチル] ベンゼン、1, 3-ビス [[6- (オキシラニルメトキシ) -2-ナフトキシ] メチル] ベンゼン、1, 4-ビス [[4- (オキシラニルメトキシ) フェノキシ] メチル] ベンゼン、1, 4-ビス [[4- [4- (オキシラニルメトキシ) フェニル] フェノキシ] メチル] ベンゼン、1, 4-ビス [[4- [4- (4-オキシラニルブトキシ) フェニル] フェノキシ] メチル] ベンゼン、1, 4-ビス [[6- (オキシラニルメトキシ) -2-ナフトキシ] メチル] ベンゼン、

【0021】

2- [4- (オキシラニルメトキシ) フェノキシ] -6- [4- [4- (オキシラニルメトキシ) フェニル] フェノキシ] ピリジン、2- [4- (オキシラニルメトキシ) フェノキシ] -6- [6- (オキシラニルメトキシ) -2-ナフトキシ] ピリジン、2- [4- [4- (オキシラニルメトキシ) フェニル] フェノキシ] -6- [6- (オキシラニルメトキシ) -2-ナフトキシ] ピリジン、2, 6-ビス [4- [4- [2- (オキシラニルメトキシ) エトキシ] フェニル] フェノキシ] ピリジン、2, 6-ビス [4- [4- [2- (オキシラニルメチル) アミノ] エトキシ] フェニル] フェノキシ] ピリジン、2, 6-ビス [4- [4- (7-オキシラニル-3, 6-ジオキサヘプチルオキシ) フェニル] フェノキシ] ピリジン、2, 6-ビス [4- [4- (10-オキシラニル-3, 6, 9-トリオキサデシルオキシ) フェニル] フェノキシ] ピリジン等が挙げられる。

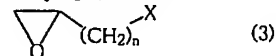
【0022】

かかるエポキシ化合物 (1) は、例えば下記式 (2)



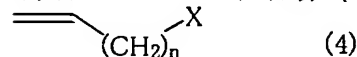
(式中、Z、Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、Y<sup>1</sup>およびY<sup>2</sup>は上記と同一の意味を表わす。)

で示されるアルコール化合物 (以下、アルコール化合物 (2) と略記する。) と式 (3) 40



(式中、Xは塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表わし、nは上記と同一の意味を表わす。)

で示される化合物 (以下、化合物 (3) と略記する。) とを、塩基の存在下に反応させる方法、アルコール化合物 (2) と式 (4)



(式中、Xおよびnは上記と同一の意味を表わす。)

で示される化合物 (以下、化合物 (4) と略記する。) とを、塩基の存在下に反応させた 50

後、酸化せしめる方法等により製造することができる。

【0023】

アルコール化合物(2)としては、例えば2, 6-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)ピリジン、2, 6-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニル)フェノキシ]ピリジン、2, 6-ビス(6-ヒドロキシ-2-ナフトキシ)ピリジン、2, 6-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)-4-メチルピリジン、2, 6-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニル)フェノキシ]-4-メチルピリジン、2, 6-ビス(6-ヒドロキシ-2-ナフトキシ)-4-メチルピリジン、2, 5-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)ピリジン、2, 5-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニル)フェノキシ]ピリジン、2, 5-ビス(6-ヒドロキシ-2-ナフトキシ)ピリジン、2, 4-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)ピリジン、2, 4-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニル)フェノキシ]ピリジン、2, 4-ビス(6-ヒドロキシ-2-ナフトキシ)ピリジン、3, 5-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)ピリジン、3, 5-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニル)フェノキシ]ピリジン、3, 5-ビス(6-ヒドロキシ-2-ナフトキシ)ピリジン、4, 6-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)-2-メチルピリジン、4, 6-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニル)フェノキシ]-2-メチルピリジン、4, 6-ビス(6-ヒドロキシ-2-ナフトキシ)-2-メチルピリジン、

【0024】

3, 6-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)ピリダジン、3, 6-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニル)フェノキシ]ピリダジン、3, 6-ビス(6-ヒドロキシ-2-ナフトキシ)ピリダジン、3, 6-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)-4-メチルピリダジン、3, 6-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニル)フェノキシ]-4-メチルピリダジン、3, 6-ビス(6-ヒドロキシ-2-ナフトキシ)-4-メチルピリダジン、2, 4-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)ピリミジン、2, 4-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニル)フェノキシ]ピリミジン、2, 4-ビス(6-ヒドロキシ-2-ナフトキシ)ピリミジン、4, 6-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)ピリミジン、4, 6-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニル)フェノキシ]ピリミジン、4, 6-ビス(6-ヒドロキシ-2-ナフトキシ)ピリミジン、2, 4-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)-6-メチルピリミジン、2, 4-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニル)フェノキシ]-6-メチルピリミジン、2, 4-ビス(6-ヒドロキシ-2-ナフトキシ)-6-メチルピリミジン、2, 4-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)-5-メチルピリミジン、2, 4-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニル)フェノキシ]-5-メチルピリミジン、2, 4-ビス(6-ヒドロキシ-2-ナフトキシ)-5-メチルピリミジン、2, 6-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)ピラジン、2, 6-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニル)フェノキシ]ピラジン、2, 6-ビス(6-ヒドロキシ-2-ナフトキシ)ピラジン、

【0025】

2, 6-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)トリアジン、2, 6-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニル)フェノキシ]トリアジン、2, 6-ビス(6-ヒドロキシ-2-ナフトキシ)トリアジン、2, 6-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)-4-(4-モルホリノ)トリアジン、2, 6-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニル)フェノキシ]-4-(4-モルホリノ)トリアジン、2, 6-ビス(6-ヒドロキシ-2-ナフトキシ)-4-(4-モルホリノ)トリアジン、2, 6-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)-4-[(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ]トリアジン、2, 6-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニル)フェノキシ]-4-[(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ]トリアジン、2, 6-ビス(6-ヒドロキシ-2-ナフトキシ)-4-[(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ]トリアジン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニル)フェノキシ]ベンゼン、1, 3-ビス(6-ヒドロキシ-2-ナフトキシ)ベンゼン、1, 3-ビス[(4-ヒドロキシフェノキシ)メチル]ベンゼン、1, 3-ビス[[4-(4-ヒドロキシフェニル)フェノキシ]メチル]ベンゼン、1, 3-ビス[(6-ヒドロキシ-2-ナフトキ

シ) メチル] ベンゼン、1, 4-ビス [(4-ヒドロキシフェノキシ) メチル] ベンゼン、1, 4-ビス [[4-(4-ヒドロキシフェニル) フェノキシ] メチル] ベンゼン、1, 4-ビス [(6-ヒドロキシ-2-ナフトキシ) メチル] ベンゼン、

【0026】

2-(4-ヒドロキシフェノキシ)-6-[4-(4-ヒドロキシフェニル) フェノキシ] ピリジン、2-(4-ヒドロキシフェノキシ)-6-(6-ヒドロキシ-2-ナフトキシ) ピリジン、2-[4-(4-ヒドロキシフェニル) フェノキシ]-6-(6-ヒドロキシ-2-ナフトキシ) ピリジン等が挙げられる。

【0027】

まず、エポキシ化合物(1)を、アルコール化合物(2)と化合物(3)とを塩基の存在下に反応させて製造する方法について説明する。

【0028】

化合物(3)としては、例えばエピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン、2-オキシラニル-1-クロロエタン、4-オキシラニル-1-クロロブタン等が挙げられ、エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリンが好ましい。かかる化合物(3)の使用量は、アルコール化合物(2)に対して、通常2~100モル倍、好ましくは5~30モル倍である。

【0029】

塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基、例えばピリジン等の有機塩基が挙げられ、その使用量は、アルコール化合物(2)に対して、通常2~5モル倍である。

【0030】

アルコール化合物(2)と化合物(3)の反応は、通常溶媒中、塩基の存在下に、その両者を混合することにより実施され、その混合順序は特に制限されない。溶媒としては、反応に不活性な溶媒であれば特に制限されないが、副生成物の生成が抑制されやすいという点で、親水性溶媒が好ましい。親水性溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール系溶媒、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、例えばN,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒、例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン、メトキシメチルエーテル、ジエトキシエタン等のエーテル系溶媒等の単独もしくは混合溶媒が挙げられ、中でも、エーテル系溶媒、非プロトン性極性溶媒およびこれらの混合溶媒が好ましく、非プロトン性極性溶媒がより好ましく、中でも、ジメチルスルホキシドが特に好ましい。溶媒の使用量は、アルコール化合物(2)に対して、通常0.1~50重量部、好ましくは0.5~5重量部である。

【0031】

反応は常圧条件下で実施してもよいし、減圧条件下で実施してもよい。反応温度は、通常10~150℃である。なお、本反応は、用いる塩基の種類によっては、反応の進行に伴い、水が副生するが、その場合には、副生する水を反応系外へ除去しながら反応を実施することが好ましく、水が共沸除去される反応温度や反応圧力で反応を実施することが好ましい。

【0032】

反応終了後、例えば残存する化合物(3)を除去し、必要に応じて親水性溶媒を加え、不溶分を濾別した後、濃縮処理もしくは冷却処理することにより、エポキシ化合物(1)を取り出すことができる。取り出したエポキシ化合物(1)は、例えば再結晶等の通常の精製手段によりさらに精製してもよい。

【0033】

続いてエポキシ化合物(1)を、アルコール化合物(2)と化合物(4)とを塩基の存在下に反応させた後、酸化せしめる方法について説明する。

【0034】

化合物(4)としては、例えばアリルクロリド、アリルブロミド、1-クロロ-5-ヘ

キセン等が挙げられる。その使用量は、アルコール化合物（２）に対して、通常２～１０モル倍、好ましくは３～３０モル倍である。

#### 【００３５】

塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機塩基、例えばピリジン等の有機塩基が挙げられ、その使用量は、アルコール化合物（２）に対して、通常２～５モル倍である。なお、反応条件下で液体である有機塩基を用いる場合は、かかる有機塩基を反応溶媒を兼ねて過剰量用いてもよい。

#### 【００３６】

アルコール化合物（２）と化合物（４）の反応は、通常溶媒中、塩基の存在下に、その両者を混合することにより実施され、その混合順序は特に制限されない。溶媒としては、前記アルコール化合物（２）と化合物（３）との反応で用いられる溶媒と同様のものが挙げられる。また、前記したとおり、反応条件下で液体である有機塩基を塩基として用いる場合には、該有機塩基を反応溶媒として用いてもよい。

#### 【００３７】

反応は常圧条件下で実施してもよいし、減圧条件下で実施してもよい。反応温度は、通常１０～１５０℃である。なお、本反応は、用いる塩基の種類によっては、反応の進行に伴い、水が副生するが、その場合には、副生する水を反応系外へ除去しながら反応を実施することが好ましく、水が共沸除去される反応温度や反応圧力で反応を実施することが好ましい。

#### 【００３８】

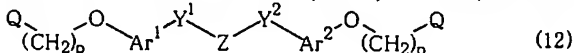
反応終了後、そのまま酸化剤を作用させて、アルコール化合物（２）と化合物（４）の反応生成物を酸化せしめてもよいし、例えば反応液と水を混合し、アルコール化合物（２）と化合物（４）の反応生成物を取り出した後、酸化剤を作用させて、前記反応生成物を酸化せしめてもよい。酸化剤としては、炭素－炭素二重結合をエポキシ化可能な酸化剤であればよく、例えばｍ－クロロ過安息香酸等が挙げられる。酸化剤の使用量は、アルコール化合物（２）と化合物（４）の反応生成物に対して、通常２～１０モル倍である。

#### 【００３９】

酸化剤を作用させて酸化せしめた後、必要に応じて残存する酸化剤を分解処理した後、濃縮処理することにより、エポキシ化合物（１）を取り出すことができる。取り出したエポキシ化合物（１）は、例えば再結晶等の通常の精製手段によりさらに精製してもよい。

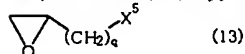
#### 【００４０】

また、例えば２，６－ビス〔４－〔４－〔２－（オキシラニルメトキシ）エトキシ〕フェニル〕フェノキシ〕ピリジン等の－（ＣＨ<sub>２</sub>）<sub>n</sub>－で示される基を構成するメチレン基の間に－Ｏ－または－Ｎ（Ｒ'）－が挿入されたエポキシ化合物は、例えば式（１２）



（式中、Ａｒ<sup>１</sup>、Ａｒ<sup>２</sup>、Ｙ<sup>１</sup>、Ｙ<sup>２</sup>およびＺは上記と同一の意味を表わし、Ｑは水酸基または－ＮＨ（Ｒ'）で示される基を表わし、ｐは１～８の整数を表わす。ここで、－（ＣＨ<sub>２</sub>）<sub>p</sub>－で示される基を構成するメチレン基の間に－Ｏ－または－Ｎ（Ｒ'）－が挿入されていてもよく、Ｒ'は上記と同一の意味を表わす。）

で示される化合物（以下、化合物（１２）と略記する。）と式（１３）



（式中、Ｘ<sup>５</sup>は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表わし、ｑは１～８の整数を表わす。ただし、ｐとｑの和は２～９の整数である。）

で示される化合物（以下、化合物（１３）と略記する。）とを塩基の存在下に反応させる方法により製造することもできる。

#### 【００４１】

化合物（１２）としては、例えば２，６－ビス〔４－〔４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル〕フェノキシ〕ピリジン、２，６－ビス〔４－〔４－（２－アミノエトキシ）

フェニル] フェノキシ] ピリジン、2, 6-ビス [4- [4- (5-ヒドロキシ-3-オキサベンチルオキシ) フェニル] フェノキシ] ピリジン、2, 6-ビス [4- [4- (8-ヒドロキシ-3, 6-ジオキサオクチルオキシ) フェニル] フェノキシ] ピリジン等が挙げられる。化合物 (13) としては、例えば前記化合物 (3) と同様のものが挙げられる。また、塩基としては、前記アルコール化合物 (2) と化合物 (3) との反応で使用する塩基と同様のものが挙げられ、例えば無機塩基、例えばトリエチルアミン等の3級アミン、ピリジン等の単独または混合物が挙げられる。

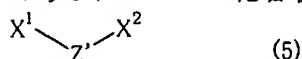
【0042】

かかる化合物 (12) と化合物 (13) との反応は、前記アルコール化合物 (2) と化合物 (3) との反応と同様にして実施すればよい。

10

【0043】

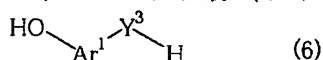
続いて、アルコール化合物 (2) の製造方法について述べる。アルコール化合物 (2) のうち、Zが (Z-1) ~ (Z-5) または (Z-7) で示される二価基で、Y<sup>1</sup> および Y<sup>2</sup> がそれぞれ同一または相異なって、-O-、-S-または-S i (R<sup>23</sup>) (R<sup>24</sup>) -であるアルコール化合物は、例えば下記式 (5)



(式中、Z' は上記式 (Z-1) ~ (Z-5) または (Z-7) で示されるいずれかの二価基を表わし、X<sup>1</sup> および X<sup>2</sup> はそれぞれ同一または相異なって、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表わす。)

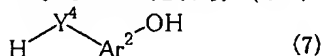
20

で示される化合物 (以下、化合物 (5) と略記する。) と下記式 (6)



(式中、Ar<sup>1</sup> は上記と同一の意味を表わし、Y<sup>3</sup> は-O-、-S-または-S i (R<sup>23</sup>) (R<sup>24</sup>) -を表わす。)

で示される化合物 (以下、化合物 (6) と略記する。) と下記式 (7)



(式中、Ar<sup>2</sup> は上記と同一の意味を表わし、Y<sup>4</sup> は-O-、-S-または-S i (R<sup>23</sup>) (R<sup>24</sup>) -を表わす。)

30

で示される化合物 (以下、化合物 (7) と略記する。) とを、塩基の存在下に反応させることにより製造することができる。

【0044】

化合物 (5) としては、例えば2, 4-ジクロロピリジン、2, 4-ジブロモピリジン、2, 5-ジクロロピリジン、2, 5-ジブロモピリジン、3, 5-ジクロロピリジン、3, 5-ジブロモピリジン、2, 3-ジクロロピリジン、2, 3-ジブロモピリジン、2, 6-ジクロロピリジン、2, 6-ジブロモピリジン、4-メチル-2, 6-ジクロロピリジン、4-メチル-2, 6-ジブロモピリジン、2-メチル-4, 6-ジクロロピリジン、2-メチル-4, 6-ジブロモピリジン、3, 6-ジクロロピリダジン、3, 6-ジブロモピリダジン、4, 5-ジクロロピリダジン、4, 5-ジブロモピリダジン、4-メチル-3, 6-ジクロロピリダジン、4-メチル-3, 6-ジブロモピリダジン、2, 4-ジクロロピリミジン、2, 4-ジブロモピリミジン、4, 6-ジクロロピリミジン、4, 6-ジブロモピリミジン、6-メチル-2, 4-ジクロロピリミジン、6-メチル-2, 4-ジブロモピリミジン、5-メチル-2, 4-ジクロロピリミジン、5-メチル-2, 4-ジブロモピリミジン、2, 3-ジクロロピラジン、2, 3-ジブロモピラジン、2, 6-ジクロロピラジン、2, 6-ジブロモピラジン、2, 6-ジクロロトリアジン、2, 6-ジブロモトリアジン、4- (4-モルホリノ) -2, 6-ジクロロトリアジン、4- (4-モルホリノ) -2, 6-ジブロモトリアジン、4- [ (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) アミノ] -2, 6-ジクロロトリアジン、4- [ (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) アミノ] -2, 6-ジブロモトリアジン、1, 3-ビス (クロロメチル

40

50



) ベンゼン、1, 3-ビス (プロモメチル) ベンゼン、1, 4-ビス (クロロメチル) ベンゼン、1, 4-ビス (プロモメチル) ベンゼン等が挙げられる。

【0045】

化合物 (6) および化合物 (7) は、同一であってもよいし、異なってもよく、例えば 4, 4'-ビフェノール、ヒドロキノン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン等が挙げられる。

【0046】

反応は、通常、化合物 (5) と化合物 (6) と化合物 (7) と塩基を、溶媒中で接触、混合することにより実施される。化合物 (6) と化合物 (7) が同一の場合、その混合順序は特に制限されないが、化合物 (6) と化合物 (7) が異なる場合は、収率よくアルコール化合物 (2) を得るため、例えば化合物 (6) および化合物 (7) のうちのいずれか一方と化合物 (5) を塩基の存在下に反応させた後、他方を塩基の存在下に反応させることが好ましい。

【0047】

化合物 (6) と化合物 (7) が同一の場合の化合物 (6) の使用量は、化合物 (5) に対して、通常 1~20 モル倍、好ましくは 1.5~10 モル倍である。化合物 (6) と化合物 (7) が異なる場合の使用量は、それぞれ化合物 (5) に対して、通常 1~20 モル倍で、好ましくは 2~15 モル倍である。

【0048】

塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、例えば水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩、例えば炭酸水素ナトリウム等のアルカリ金属炭酸水素塩、例えばナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウム *tert*-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド等が挙げられ、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩が好ましく、アルカリ金属水酸化物がより好ましい。

【0049】

化合物 (6) と化合物 (7) が同一の場合の塩基の使用量は、化合物 (5) に対して、通常 1~10 モル倍、好ましくは 2~8 モル倍である。化合物 (6) と化合物 (7) が異なる場合の使用量は、それぞれ化合物 (5) に対して、通常 1~10 モル倍、好ましくは 2~8 モル倍である。

【0050】

溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール系溶媒、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、例えば N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒、例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン、メトキシメチルエーテル、ジエトキシエタン等のエーテル系溶媒、水等の単独または混合溶媒が挙げられ、非プロトン性極性溶媒または非プロトン性極性溶媒と水との混合溶媒が好ましい。かかる溶媒の使用量は、化合物 (5) に対して、通常 0.5~50 重量倍、好ましくは 2~30 重量倍である。

【0051】

化合物 (6) と化合物 (7) が同一の場合の反応温度は、通常 40~150℃、好ましくは 60~150℃である。化合物 (6) と化合物 (7) が異なる場合の反応温度は、通常 40~150℃、好ましくは 60~150℃である。化合物 (6) と化合物 (7) が異なる場合であって、化合物 (6) および化合物 (7) のうちのいずれか一方と化合物 (5) を塩基の存在下に反応させた後、他方を塩基の存在下に反応させるときは、化合物 (6) および化合物 (7) のうちのいずれか一方と化合物 (5) との反応温度よりも、その後の他方との反応の反応温度を高くすることが好ましい。

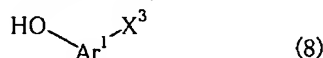
【0052】

反応終了後、例えば必要に応じて親水性溶媒を加え、副生する塩等の不溶分を除去した

後、濃縮処理もしくは冷却処理することによりアルコール化合物 (2) を取り出すことができる。取り出したアルコール化合物 (2) は、例えば再結晶等の通常の精製手段によりさらに精製してもよい。

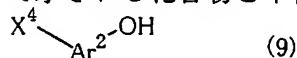
【0053】

アルコール化合物 (2) のうち、Z が (Z-1) ~ (Z-5) または (Z-7) で示される二価基で、Y<sup>1</sup> および Y<sup>2</sup> が単結合であるアルコール化合物は、例えば化合物 (5) と下記式 (8)



(式中、Ar<sup>1</sup> は上記と同一の意味を表わし、X<sup>3</sup> は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表わす。)

で示される化合物と下記式 (9)

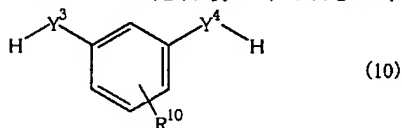


(式中、Ar<sup>2</sup> は上記と同一の意味を表わし、X<sup>4</sup> は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表わす。)

で示される化合物とを、グリニャールカップリング反応させることにより製造することができ、公知のグリニャールカップリング反応に準じて行なえばよい。

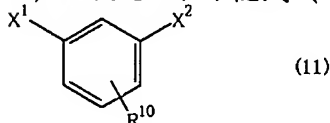
【0054】

アルコール化合物 (2) のうち、Z が (Z-6) で示される二価基で、Y<sup>1</sup> および Y<sup>2</sup> がそれぞれ同一または相異なっており、-O-、-S- または -Si(R<sup>23</sup>)(R<sup>24</sup>)- であるアルコール化合物は、例えば下記式 (10)



(式中、R<sup>10</sup>、Y<sup>3</sup> および Y<sup>4</sup> は上記と同一の意味を表わす。)

で示される化合物と前記式 (8) で示される化合物と前記式 (9) で示される化合物とを、塩基の存在下に反応させることにより製造することができる。かかる反応は、前記した化合物 (5) と化合物 (6) と化合物 (7) との反応に準じて行なえばよい。また、アルコール化合物 (2) のうち、Z が (Z-6) で示される二価基で、Y<sup>1</sup> および Y<sup>2</sup> が単結合であるアルコール化合物は、例えば前記した化合物 (5) と式 (8) で示される化合物と式 (9) で示される化合物をグリニャールカップリング反応させる方法において、化合物 (5) に代えて、下記式 (11)

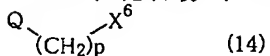


(式中、R<sup>10</sup>、X<sup>1</sup> および X<sup>2</sup> は上記と同一の意味を表わす。)

で示される化合物を用いて、同様に実施することにより製造することができる。

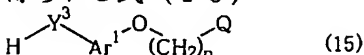
【0055】

また、化合物 (12) は、例えば化合物 (6) と式 (14)

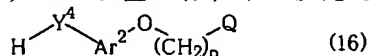


(式中、Q および p は上記と同一の意味を表わし、X<sup>6</sup> は塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表わす。)

で示される化合物 (以下、化合物 (14) と略記する。) とを塩基の存在下に反応させて得られる式 (15)



(式中、 $Ar^1$ 、 $Y^3$ 、 $Q$ および $p$ は上記と同一の意味を表わす。)  
 で示される化合物(以下、化合物(15)と略記する。)、化合物(7)と化合物(14)  
 )とを塩基の存在下に反応させて得られる式(16)



(式中、 $Ar^2$ 、 $Y^4$ 、 $Q$ および $p$ は上記と同一の意味を表わす。)  
 で示される化合物(以下、化合物(16)と略記する。))および化合物(5)の三者を塩  
 基の存在下に反応させることにより製造することができる。なお、前記のとおり化合物(6)  
 )と化合物(7)は同一であってもよいし、異なってもよい。

【0056】

10

化合物(14)としては、例えば2-クロロエタノール、2-ブromoエタノール、2-  
 (2-クロロエトキシ)エタノール、2-クロロエチルアミン等が挙げられる。また、 $A$   
 が水酸基の場合には、かかる水酸基を保護可能な保護基、例えばベンジル基、テトラヒド  
 ロピラニル基等で保護した化合物も使用できる。

【0057】

化合物(14)と化合物(6)との反応における化合物(14)の使用量は、化合物(6)  
 )に対して、通常1~50モル倍、好ましくは1~20モル倍である。塩基としては、  
 上記したものと同様のものが挙げられ、その使用量は、化合物(6)に対して、通常1~  
 5モル倍である。

【0058】

20

化合物(6)と化合物(14)との反応は、通常溶媒中、塩基の存在下に、その両者を  
 混合することにより実施され、その混合順序は特に制限されない。溶媒としては、前記ア  
 ルコール化合物(2)と化合物(3)との反応で用いられる溶媒と同様のものが挙げられ  
 る。反応は常圧条件下で実施してもよいし、減圧条件下で実施してもよい。反応温度は、  
 通常10~150℃である。なお、本反応は、用いる塩基の種類によっては、反応の進行  
 に伴い、水が副生するが、その場合には、副生する水を反応系外へ除去しながら反応を実  
 施してもよい。

【0059】

化合物(14)と化合物(7)との反応における化合物(14)の使用量は、化合物(7)  
 )に対して、通常1~50モル倍、好ましくは1~20モル倍である。塩基としては、  
 上記したものと同様のものが挙げられ、その使用量は、化合物(7)に対して、通常1~  
 5モル倍である。化合物(14)と化合物(7)との反応は前記化合物(14)と化合物  
 (6)との反応と同様に実施すればよい。

30

【0060】

化合物(15)および化合物(16)としては、例えば4-[4-(2-ヒドロキシエ  
 トキシ)フェニル]フェノール、4-[4-(2-アミノエトキシ)フェニル]フェノール、  
 4-[4-(5-ヒドロキシ-3-オキサベンチルオキシ)フェニル]フェノール、  
 4-[4-(8-ヒドロキシ-3,6-ジオキサオクチルオキシ)フェニル]フェノール  
 等が挙げられる。

【0061】

40

化合物(15)と化合物(16)と化合物(5)との反応は、前記化合物(5)と化合  
 物(6)と化合物(7)との反応と同様に実施すればよい。

【0062】

続いて、本発明のエポキシ組成物について説明する。本発明のエポキシ樹脂は、エポキ  
 シ化合物(1)と硬化剤とを含んでなるエポキシ組成物である。  
 と硬化剤をそのまましくは溶媒中で混合することにより得られる。組成物は、一種のエ  
 ポキシ化合物(1)と硬化剤を含んでいてもよいし、異なる二種以上のエポキシ化合物(1)  
 )と硬化剤を含んでいてもよい。溶媒としては、例えばメチルエチルケトン、メチルイ  
 ソブチルケトン等のケトン系溶媒、例えばジメチルスルホキシド、 $N$ -メチルピロリドン  
 等の非プロトン性極性溶媒、例えば酢酸ブチル等のエステル系溶媒、例えばプロピレング  
 50

リゴールモノメチルエーテル等のグリコール系溶媒等が挙げられる。

【0063】

硬化剤としては、その分子内に、エポキシ基と硬化反応し得る官能基を少なくとも2個有するものであればよく、例えば該官能基がアミノ基であるアミン系硬化剤、該官能基が水酸基であるフェノール系硬化剤、該官能基がカルボキシル基である酸無水物系硬化剤等が挙げられ、アミン系硬化剤またはフェノール系硬化剤が好ましい。

【0064】

アミン系硬化剤としては、例えばエチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等の炭素数2～20の脂肪族多価アミン、例えばp-キシレンジアミン、m-キシレンジアミン、1, 5-ジアミノナフタレン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)シクロヘキサン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、ビス(4-アミノフェニル)フェニルメタン等の芳香族多価アミン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキサン、1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン等の脂環式多価アミン、例えばジシアンジアミド等が挙げられ、芳香族多価アミンが好ましく、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、1, 5-ジアミノナフタレンまたはp-フェニレンジアミンがより好ましい。

【0065】

フェノール系硬化剤としては、例えばフェノール樹脂、フェノールアララルキル樹脂(フェニレン骨格、ジフェニレン骨格等を有する)、ナフトールアララルキル樹脂、ポリオキシスチレン樹脂等が挙げられる。フェノール樹脂としては、例えばアニリン変性レゾール樹脂、ジメチルエーテルレゾール樹脂等のレゾール型フェノール樹脂、例えばフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、tert-ブチルフェノールノボラック樹脂、ノニルフェノールノボラック樹脂等のノボラック型フェノール樹脂、例えばジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、トリフェノールメタン型樹脂等の特殊フェノール樹脂等が挙げられ、ポリオキシスチレン樹脂としては、例えばポリ(p-オキシスチレン)等が挙げられる。

【0066】

酸無水物系硬化剤としては、例えば無水マレイン酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸等が挙げられる。

【0067】

かかる硬化剤は、該硬化剤中のエポキシ基と硬化反応し得る官能基の総量が、エポキシ化合物(1)中のエポキシ基の総量に対して、通常0.5～1.5倍、好ましくは0.9～1.1倍となる量が用いられる。

【0068】

本発明のエポキシ組成物は、エポキシ化合物(1)および硬化剤以外に、前記したように前記溶媒を含んでもよいし、また、エポキシ組成物を硬化せしめてなるエポキシ樹脂硬化物の所望の性能を妨げない限り、他のエポキシ化合物を含んでもよく、また、各種添加剤を含んでもよい。他のエポキシ化合物としては、例えばビスフェノールA型エポキシ化合物、オルソクレゾール型エポキシ化合物、例えばビスフェノールジグリシジルエーテル、4, 4'-ビス(3, 4-エポキシブテン-1-イロキシ)フェニルベンゾエート、ナフタレンジグリシジルエーテル、 $\alpha$ -メチルスチルベン-4, 4'-ジグリシジルエーテル等のエポキシ化合物等が挙げられる。添加剤としては、例えば溶融破碎シリカ粉末、溶融球状シリカ粉末、結晶シリカ粉末、二次凝集シリカ粉末等のシリカ粉末、例えばアルミナ、チタンホワイト、水酸化アルミニウム、タルク、クレイ、マイカ、ガラス繊維等の充填材、例えばトリフェニルホスフィン、1, 8-アザビスクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、2-メチルイミダゾール等の硬化促進剤、例えば $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のカップリング剤、例えばカーボンブラック等の着色剤、例

例えばシリコンオイル、シリコンゴム等の低応力成分、例えば天然ワックス、合成ワックス、高級脂肪酸またはその金属塩、パラフィン等の離型剤、酸化防止剤等が挙げられる。かかる他のエポキシ化合物や添加剤の含量は、本発明のエポキシ組成物を硬化せしめてなるエポキシ樹脂硬化物の所望の性能を損なわない量であれば特に問題ない。

【0069】

続いて本発明のエポキシ樹脂硬化物について説明する。本発明のエポキシ樹脂硬化物は、前記エポキシ化合物（1）と硬化剤を含んでなるエポキシ組成物を硬化せしめることにより製造することができる。

【0070】

本発明のエポキシ樹脂硬化物は、一種のエポキシ化合物と硬化剤とを硬化せしめたエポキシ樹脂硬化物であってもよいし、異なる二種以上のエポキシ化合物と硬化剤とを硬化せしめたエポキシ樹脂硬化物であってもよい。

【0071】

エポキシ組成物を硬化せしめる方法としては、例えばエポキシ組成物をそのまま加熱して硬化させる方法、エポキシ組成物を加熱溶解して金型等に注ぎ、該金型をさらに加熱して成形する方法、エポキシ組成物を溶解し、得られる溶解物をトランスファー成形機で予め加熱された金型に注入し硬化する方法、エポキシ組成物をBステージと呼ばれる部分硬化し、得られる部分硬化物を粉碎してなる粉末を金型に充填し、該充填物を溶解成形する方法、エポキシ組成物を必要に応じて溶媒に溶解し、攪拌しながらBステージ化し、得られた溶液をキャストした後、溶媒を通風乾燥等で乾燥除去し、必要に応じてプレス機等で圧力をかけながら所定時間加熱する方法等が挙げられる。

【0072】

最後に本発明のエポキシ組成物を基材に含浸もしくは塗布せしめ、半硬化せしめてなるプリプレグについて説明する。本発明のエポキシ組成物を、必要に応じて溶媒で希釈した後、基材に含浸もしくは塗布せしめ、含浸もしくは塗布された基材を加熱し、該基材中のエポキシ化合物を半硬化せしめることにより、プリプレグを製造することができる。基材としては、例えばガラス繊維織布等の無機質繊維の織布もしくは不織布、例えばポリエステル等の有機質繊維の織布もしくは不織布等が挙げられる。かかるプリプレグを用い、通常の方法により、積層板等を容易に製造することができる。

【実施例】

【0073】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、エポキシ化合物の製造における分析には、高速液体クロマトグラフィ（以下、LCと略記する。）法を用いた。

【0074】

実施例1 <エポキシ化合物の製造例 その1>

温度計、冷却管および攪拌装置を備えた1Lの四つ口フラスコに、4, 4'-ビフェノール73.3g、ジメチルスルホキシド366.7gおよび48重量%水酸化ナトリウム水溶液67.7gを仕込み、内温約80℃に加熱し、溶解させた。その後、ジメチルスルホキシド183.3gに2, 6-ジクロロピリジン29.1gを溶解させた溶液を2時間かけて滴下し、内温130℃まで昇温して、同温度で7時間攪拌、反応させた。反応終了後、内温約100℃で不溶物を濾別し、得られた濾液に水158.6gを仕込み、室温まで冷却して結晶を析出させた。析出した結晶を濾取し、水350gで洗浄した後、減圧条件下、内温80℃で12時間乾燥させて、2, 6-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニル)フェノキシ]ピリジンの結晶73.3gを得た。見かけ収率：83.3%。

質量分析値（FD-MS）：m/z = 447、融点：200℃以上

【0075】

温度計、冷却管および攪拌装置を備えた1Lの四つ口フラスコに、上記で得た2, 6-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニル)フェノキシ]ピリジンの結晶20g、エピクロロヒドリン80g、ジメチルスルホキシド10gおよび水酸化ナトリウム4.4gを仕込み

、内圧を約6 kPaまで減圧した後、内温約50℃で還流させながら、4時間反応させた。内温を約70℃まで昇温して、同温度でさらに1時間還流させながら反応させた。なお、反応で副生した水を系外へ留出、除去しながら反応を行った。反応終了後、内圧約6 kPa、内温約70℃で、濃縮処理し、残存するエピクロルヒドリンを除去した。濃縮残渣中の不溶分を濾別した後、室温まで冷却し、結晶を析出させた。析出結晶を濾取した後、ジメチルスルホキシド30 gとメタノール100 gの混合液で洗浄処理した後、減圧条件下、内温80℃で12時間乾燥させて、2, 6-ビス[4-[4-(オキシラニルメトキシ)フェニル]フェノキシ]ピリジンの結晶14.8 gを得た。純度：96.6% (LC面積百分率値)、見かけ収率：59.2%。

質量分析値 (FD-MS) :  $m/z = 559$ 、融点：157~160℃

10

#### 【0076】

##### 実施例2 <エポキシ化合物の製造例 その2>

温度計、冷却管および攪拌装置を備えた1 Lの四つ口フラスコに、4, 4'-ビフェノール67.8 g、ジメチルスルホキシド314.6 g、48重量%水酸化ナトリウム水溶液58.1 gおよび水29.1 gを仕込み、内温約80℃に加熱し、溶解させた。その後、ジメチルスルホキシド41.4 gに3, 6-ジクロルピリダジン20.1 gを溶解させた溶液を1時間かけて滴下し、内温100℃まで昇温して、同温度で7時間攪拌、反応させた。反応終了後、内温約100℃で不溶物を濾別した。不溶分をジメチルスルホキシド30 gで2回洗浄処理し、洗浄液を先に得た濾液と合一した。合一後の濾液に20重量%塩酸76.7 gを仕込み、室温まで冷却して結晶を析出させた。析出した結晶を濾取し、水200 gで洗浄した後、減圧条件下、内温80℃で12時間乾燥させて、2, 6-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニル)フェノキシ]ピリダジンの結晶42.6 gを得た。見かけ収率：70.0%。

20

質量分析値 (FD-MS) :  $m/z = 448$ 、融点：200℃以上

#### 【0077】

温度計、冷却管および攪拌装置を備えた1 Lの四つ口フラスコに、上記で得た2, 6-ビス[4-(4-ヒドロキシフェニル)フェノキシ]ピリダジンの結晶42 g、エピクロルヒドリン168 g、ジメチルスルホキシド84 gおよび水酸化ナトリウム7.7 gを仕込み、内圧を約6 kPaまで減圧した後、内温約50℃で還流させながら、4時間反応させた。内温を約70℃まで昇温して、同温度でさらに1時間還流させながら反応させた。なお、反応で副生した水を系外へ留出、除去しながら反応を行った。反応終了後、内圧約6 kPa、内温約70℃で、濃縮処理し、残存するエピクロルヒドリンを除去した。濃縮残渣にジメチルスルホキシド126 gを仕込み、室温まで冷却し、結晶を析出させた。析出した結晶を濾取し、濾取した結晶をジメチルスルホキシド354.5 gと混合し、内温80℃に昇温した。同温度で不溶分を濾別した後、室温まで冷却し、結晶を析出させた。析出した結晶を濾取し、メタノール50 gで洗浄処理した後、減圧条件下、内温80℃で12時間乾燥させて、2, 6-ビス[4-[4-(オキシラニルメトキシ)フェニル]フェノキシ]ピリダジンの結晶7.1 gを得た。純度：94.5% (LC面積百分率値)、見かけ収率：13.5%。

30

質量分析値 (FD-MS) :  $m/z = 560$ 、融点：160℃

40

#### 【0078】

##### 実施例3 <エポキシ化合物の製造例 その3>

温度計、冷却管および攪拌装置を備えた1 Lの四つ口フラスコに、4, 4'-ビフェノール57.2 g、ジメチルスルホキシド289.6 g、48重量%水酸化ナトリウム水溶液52.7 gおよび水30 gを仕込み、内温約80℃に加熱し、溶解させた。その後、ジメチルスルホキシド60.2 gに2, 4-ジクロル-6-メチルピリミジン20 gを溶解させた溶液を1時間かけて滴下し、内温120℃まで昇温して、同温度で7時間攪拌、反応させた。反応終了後、内温約100℃で不溶物を濾別した。得られた濾液に20重量%塩酸68.4 gを仕込み、室温まで冷却して結晶を析出させた。析出した結晶を濾取し、水200 gで洗浄した後、減圧条件下、内温80℃で12時間乾燥させて、2, 4-ビス

50

[4-(4-ヒドロキシフェニル)フェノキシ]-6-メチルピリミジンの結晶31.5 gを得た。見かけ収率：55.5%。

質量分析値 (FD-MS) :  $m/z = 462$ 、融点：200℃以上

【0079】

温度計、冷却管および攪拌装置を備えた1Lの四つ口フラスコに、上記と同様の方法で得られた2-[4-(4-ヒドロキシフェニル)フェノキシ]-6-メチルピリミジンの結晶36.5 g、エピクロルヒドリン146.2 g、ジメチルスルホキシド73.1 gおよび水酸化ナトリウム6.6 gを仕込み、内圧を約6 kPaまで減圧した後、内温約50℃で還流させながら、4時間反応させた。内温を約70℃まで昇温して、同温度でさらに1時間還流させながら反応させた。なお、反応で副生した水を系外へ留出、除去しながら反応を行った。反応終了後、内圧約6 kPa、内温約70℃で、濃縮処理し、残存するエピクロルヒドリンを除去した。濃縮残渣にジメチルスルホキシド109.5 gを仕込み、内温約55℃で不溶分を濾別した。不溶分をジメチルスルホキシド73 gで2回洗浄処理し、得られた洗浄液を先に得た濾液と合一した。合一後の濾液にメタノール200 gを仕込み、結晶を析出させた。析出した結晶を濾取し、メタノール100 gで2回洗浄処理した後、減圧条件下、内温80℃で12時間乾燥させて、2-[4-(4-ヒドロキシフェニル)フェノキシ]-6-メチルピリミジンの結晶13.2 gを得た。純度：87.0% (LC面積百分率値)、見かけ収率：29.1%。

質量分析値 (FD-MS) :  $m/z = 574$ 、融点：180℃

【0080】

実施例4 <エポキシ化合物の製造例 その4>

温度計、冷却管および攪拌装置を備えた1Lの四つ口フラスコに、4,4'-ビフェノール80 g、ジメチルスルホキシド400 g、39重量%水酸化ナトリウム水溶液90.9 gおよび水15 gを仕込み、内温約80℃に加熱し、溶解させた。その後、ジメチルスルホキシド70.7 gに2,6-ジクロロピリジン25.4 gを溶解させた溶液を4.5時間かけて滴下し、内温80℃まで昇温して、同温度で1時間攪拌、反応させた。反応終了後、内温約80℃でジメチルスルホキシド400 mLを仕込み、室温まで冷却し、不溶分を濾別した。不溶分をジメチルスルホキシド200 mLで洗浄処理し、洗浄液を先に得た濾液に合一した。合一後の濾液に、10重量%塩酸190 mLおよび水1400 mLを加え、結晶を析出させた。析出した結晶を濾取し、水400 mLで3回洗浄した後、減圧条件下、内温70℃で3時間、さらに内温80℃で5時間乾燥させて、2-[4-(4-ヒドロキシフェニル)フェノキシ]-6-クロロピリジンの白色固体39.1 gを得た。見かけ収率：76.5%。

【0081】

温度計、冷却管および攪拌装置を備えた1Lの四つ口フラスコに、ハイドロキノン37 g、ジメチルスルホキシド100 gおよび39重量%水酸化ナトリウム水溶液17.8 gを仕込み、内温約130℃に加熱し、溶解させた。その後、ジメチルスルホキシド40 gに上記で得た2-[4-(4-ヒドロキシフェニル)フェノキシ]-6-クロロピリジンの白色固体10 gを溶解させた溶液を1時間かけて滴下し、内温130℃で6時間攪拌、反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、水1240 gを加えた後、析出した結晶を濾取し、水100 mLで3回洗浄した後、減圧条件下、内温80℃で5時間乾燥させて、2-[4-(4-ヒドロキシフェニル)フェノキシ]-6-(4-ヒドロキシフェノキシ)ピリジンの白色固体11.3 gを得た。見かけ収率：90.7%。

質量分析値 (FD-MS) :  $m/z = 371$ 、融点：200℃以上

【0082】

上記と同様の方法で得た2-[4-(4-ヒドロキシフェニル)フェノキシ]-6-(4-ヒドロキシフェノキシ)ピリジンの白色固体15.1 g、エピクロルヒドリン60 g、ジメチルスルホキシド29.6 gおよび水酸化ナトリウム3.3 gを仕込み、内圧を約6 kPaまで減圧した後、内温約50℃で還流させながら、4時間反応させた。内温を約70℃まで昇温して、同温度でさらに1時間還流させながら反応させた。なお、反応で副

生した水を系外へ留出、除去しながら反応を行った。反応終了後、内圧約6 kPa、内温約70℃で、濃縮処理し、残存するエピクロルヒドリンを除去した。濃縮残渣にジメチルスルホキシド22.5gを仕込んだ後、不溶分を濾別した。濾液を濃縮処理し、粗結晶22.5gを得た。粗結晶20gとテトラヒドロフラン30gを混合し、内温55℃まで昇温して、溶解させた。酢酸エチル10gおよびn-ヘキサン60gを仕込んだ後、室温まで冷却し、結晶を析出させた。析出結晶を濾取した後、酢酸エチルとn-ヘキサンの混合液70gで洗浄処理した後、減圧条件下、内温80℃で12時間乾燥させて、2-[4-[4-(オキシラニルメトキシ)フェニル]フェノキシ]-6-[4-(オキシラニルメトキシ)フェノキシ]ピリジンの結晶14.8gを得た。純度：91.3% (LC面積百分率値)、見かけ収率：62.5%。

10

質量分析値 (FD-MS) :  $m/z = 483$ 、融点：110～114℃

【0083】

実施例5 <エポキシ組成物およびエポキシ樹脂硬化物の製造例 その1>

前記実施例1で得られた2, 6-ビス[4-[4-(オキシラニルメトキシ)フェニル]フェノキシ]ピリジン28重量部と4, 4'-ジアミノジフェニルメタン5重量部とを混合し、エポキシ組成物を得た。かかるエポキシ組成物をホットステージ(メトラートレド製、FP82HTおよびFP90)を用いて室温から180℃まで昇温させ、エポキシ樹脂硬化物を得た。偏光光学顕微鏡(ニコン製、XTP-11)による観察の結果、約150～約160℃においてシュリーレン模様が認められ、液晶性を有するエポキシ樹脂硬化物であることが分かった。

20

【0084】

実施例6 <エポキシ組成物およびエポキシ樹脂硬化物の製造例 その2>

前記実施例1で得られた2, 6-ビス[4-[4-(オキシラニルメトキシ)フェニル]フェノキシ]ピリジン50重量部と4, 4'-ジアミノジフェニルメタン9重量部とを混合し、エポキシ組成物を得た。かかるエポキシ組成物を溶融させ、160℃程度に加熱された金型の板状の中空部に入れ、さらに、100～180℃程度で、約10時間程度静置し、板状のエポキシ樹脂硬化物を得た。

【0085】

得られたエポキシ樹脂硬化物を、直径1cm、厚さ1mmの円板に切り出し、厚さ方向および面内方向の熱伝導率を測定した。なお、熱伝導率は、レーザーフラッシュ法により求められる厚さ方向または面内方向の熱拡散率と比熱容量、および試料の密度の積から算出したものであり、測定は室温で行った。厚さ方向の熱伝導率は0.58W/m・K、面内方向の熱伝導率は0.54W/m・Kと高く、優れた熱伝導性を有するエポキシ樹脂硬化物であることが分かった。

30

【0086】

実施例7 <エポキシ組成物およびエポキシ樹脂硬化物の製造例 その3>

前記実施例1で得られた2, 6-ビス[4-[4-(オキシラニルメトキシ)フェニル]フェノキシ]ピリジン50重量部と4, 4'-ジアミノジフェニルメタン9重量部と充填剤としてアルミナ(昭和電工製、平均粒径2μm)160重量部とを混合し、エポキシ組成物を得た。かかるエポキシ組成物を溶融させ、160℃程度に加熱された金型の板状の中空部に入れ、さらに、100～180℃程度で、約10時間程度静置し、板状のエポキシ樹脂硬化物を得た。

40

【0087】

このエポキシ樹脂硬化物を、直径1cm、厚さ1mmの円板に切り出し、レーザーフラッシュ法により厚さ方向および面内方向の熱伝導率を測定したところ、厚さ方向の熱伝導率は1.8W/m・K、面内方向の熱伝導率は1.7W/m・Kと高く、優れた熱伝導性を有するエポキシ樹脂硬化物であることが分かった。

【0088】

実施例8 <エポキシ組成物およびエポキシ樹脂硬化物の製造例 その4>

前記実施例1で得られた2, 6-ビス[4-[4-(オキシラニルメトキシ)フェニル

50



】フェノキシ】ピリジン100重量部と硬化剤として和光純薬製1, 5-ジアミノナフタレン22重量部、溶剤としてメチルイソブチルケトン285重量部を添加し、この樹脂組成物中の樹脂固形分含有量が30重量%になるようにして撈拌した。

#### 【0089】

このエポキシ樹脂組成物を、厚さ0.2mmのガラス繊維織布に含浸し加熱乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグを4枚重ね、温度175℃、圧力4MPaの条件で90分間加熱加圧成形して一体化し、厚さ0.8mmの積層板を得た。この積層板から60mm×120mmの板状試料を切り出し、熱伝導率を測定した。熱伝導率の測定は、プローブ法に準拠して室温で行った。その結果、0.89W/m・Kと高い熱伝導率が得られた。

10

#### 【0090】

##### 比較例1

ビスフェノールA型エポキシ化合物（ジャパンエポキシレジン製EP-828）28重量部と4, 4'-ジアミノジフェニルメタン8重量部とを混合し、ホットステージ（メトラートレド製、FP82HTおよびFP90）を用いて室温から180℃まで昇温させたところ、汎用エポキシ樹脂硬化物を得た。偏光光学顕微鏡（ニコン製、XTP-11）による観察の結果、室温から180℃までの温度で偏光解消が見られず、液晶性を有さないエポキシ樹脂硬化物であることが分かった。

#### 【0091】

##### 比較例2

ビスフェノールA型エポキシ化合物50重量部と4, 4'-ジアミノジフェニルメタン15重量部とを混合し、100℃程度に加熱された金型の板状の中空部に、前記の混合物の溶融物を入れ、さらに、100～180℃程度にて約10時間程度静置することで、板状の汎用エポキシ樹脂硬化物を得た。

20

#### 【0092】

このエポキシ樹脂硬化物を、直径1cm、厚さ1mmの円板に切り出し、レーザーフラッシュ法により厚さ方向および面内方向の熱伝導率を測定したところ、厚さ方向の熱伝導率は0.21W/m・K、面内方向の熱伝導率は0.18W/m・Kと低い値であった。

#### 【0093】

##### 比較例3

ビスフェノールA型エポキシ化合物100重量部と硬化剤として和光純薬製1, 5-ジアミノナフタレン40重量部、溶剤としてメチルイソブチルケトン327重量部を添加し、この樹脂組成物中の樹脂固形分含有量が30重量%になるようにして撈拌した。

30

#### 【0094】

このエポキシ樹脂組成物を、厚さ0.2mmのガラス繊維織布に含浸し加熱乾燥してプリプレグを得た。このプリプレグを4枚重ね、温度175℃、圧力4MPaの条件で90分間加熱加圧成形して一体化し、厚さ0.8mmの積層板を得た。この積層板から60mm×120mmの板状試料を切り出し、熱伝導率を測定した。熱伝導率の測定は、プローブ法に準拠して室温で行った。その結果、0.45W/m・Kであった。

#### 【0095】

40

実施例9 <エポキシ組成物およびエポキシ樹脂硬化物の製造例 その5>

前記実施例5において、実施例1で得られた2, 6-ビス[4-[4-(オキシラニルメトキシ)フェニル]フェノキシ]ピリジンに代えて、前記実施例2で得られた2, 6-ビス[4-[4-(オキシラニルメトキシ)フェニル]フェノキシ]ピリダジンを代えた以外は実施例5と同様に実施したところ、エポキシ組成物および液晶性を有するエポキシ樹脂硬化物が得られた。

#### 【0096】

実施例10 <エポキシ組成物およびエポキシ樹脂硬化物の製造例 その6>

前記実施例5において、実施例1で得られた2, 6-ビス[4-[4-(オキシラニルメトキシ)フェニル]フェノキシ]ピリジンに代えて、前記実施例3で得られた2, 4-

50

ビス [4 - [4 - (オキシラニルメトキシ) フェニル] フェノキシ] - 6 - メチルピリミジンを用いた以外は実施例 5 と同様に実施したところ、エポキシ組成物および液晶性を有するエポキシ樹脂硬化物が得られた。

【0097】

実施例 11 <エポキシ組成物およびエポキシ樹脂硬化物の製造例 その 7>

前記実施例 6 において、実施例 1 で得られた 2, 6 - ビス [4 - [4 - (オキシラニルメトキシ) フェニル] フェノキシ] ピリジンに代えて、前記実施例 4 で得られた 2 - [4 - [4 - (オキシラニルメトキシ) フェニル] フェノキシ] - 6 - [4 - (オキシラニルメトキシ) フェノキシ] ピリジンを用いた以外は実施例 6 と同様に実施したところ、エポキシ樹脂硬化物の面内方向の熱伝導率は 0.24 W/m・K であった。

10

【0098】

実施例 12 <エポキシ化合物の製造例 その 5>

温度計、冷却管および攪拌装置を備えた 1 L の四つ口フラスコに、4, 4' - ビフェノール 100 g、ジメチルスルホキシド 500 g、48 重量%水酸化ナトリウム水溶液 89.5 g および水 50 g を仕込み、内温約 80℃ に加熱し、溶解させた。その後、ジメチルスルホキシド 112.8 g に 1, 3 - ビス (クロロメチル) ベンゼン 37.6 g を溶解させた溶液を 1 時間かけて滴下し、内温 120℃ まで昇温して、同温度で 1 時間攪拌、反応させた。反応終了後、水 1500 g の中に得られた反応液を注加し、得られた結晶を濾取し、水 300 g で 2 回洗浄した後、減圧条件下、内温 80℃ で 12 時間乾燥させて、1, 3 - ビス [4 - (4 - ヒドロキシフェニル) フェノキシメチル] ベンゼンの結晶 97.9 g を得た。見かけ収率：96.0%。

20

質量分析値 (FD-MS) : m/z = 474、融点：200℃ 以上

【0099】

温度計、冷却管および攪拌装置を備えた 1 L の四つ口フラスコに、上記で得た 1, 3 - ビス [4 - (4 - ヒドロキシフェニル) フェノキシメチル] ベンゼンの結晶 10 g、エピクロルヒドリン 61 g、ジメチルスルホキシド 130 g および水酸化ナトリウム 1.8 g を仕込み、内圧を約 6 kPa まで減圧した後、内温約 50℃ で還流させながら、4 時間反応させた。内温を約 70℃ まで昇温して、同温度でさらに 1 時間還流させながら反応させた。反応終了後、水 650 g の中に得られた反応液を注加し、得られた結晶を濾取し、水 100 g で 2 回洗浄した後、テトラヒドロフラン 97 g を用いて再結晶させて、1, 3 - ビス [4 - [4 - (オキシラニルメトキシ) フェニル] フェノキシメチル] ベンゼン 2 g を得た。純度：92.3% (LC 面積百分率値)、見かけ収率：16.2%。

30

質量分析値 (FD-MS) : m/z = 586、融点：225℃。

フロントページの続き

(72)発明者 ▲高▼橋 裕之

茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会社日立製作所日立研究所内

F ターム(参考) 4C063 AA03 BB08 CC71 DD12 DD28 DD29 EE05

4F072 AA07 AB05 AB09 AB28 AB29 AD30 AE06 AF03 AF04 AG03

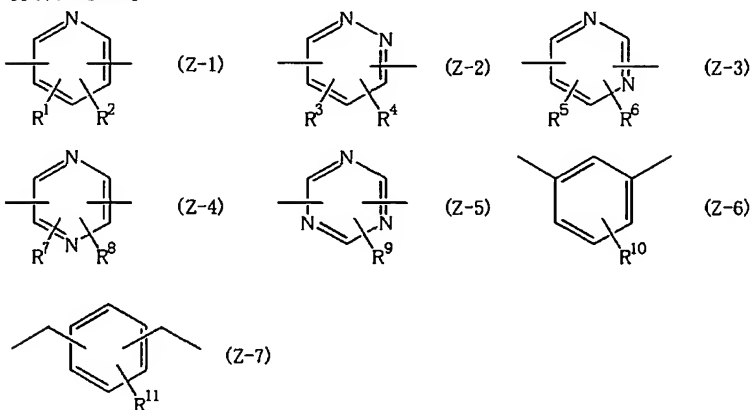
AH04 AH21 AH25 AJ22 AL13 AL14

4J036 AB01 AB09 AB13 AJ01 AJ15 AJ18 DB06 DB22 DC03 DC06

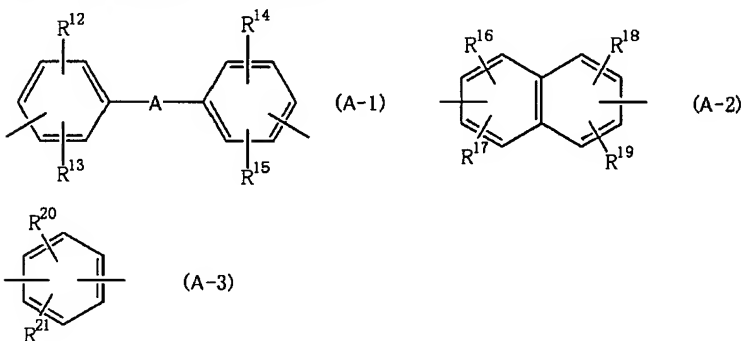
DC09 DC10 DC31 DC39 DC40 DD07 FA05 FA06 FB07 FB16

JA08 JA11

【要約の続き】



で示されるいずれかの二価基を表わす。ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ および $R^{11}$ はそれぞれ同一または相異なって、水素原子等を表わし、 $m$ は4～12の整数を表わす。 $R^1$ および $R^2$ はそれぞれ同一または相異なって、下記式(A-1)～(A-3)



で示されるいずれかの基を表わす。 $Y^1$ および $Y^2$ はそれぞれ同一または相異なって、単結合、 $-O-$ 等を表わす。)で示されるエポキシ化合物。

【選択図】なし

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**